# **PCT**

# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51)	Internationale	Patentklassifikation	6	:
------	----------------	----------------------	---	---

C04B 35/491, H01L 41/187

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/12865

A1

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

18. März 1999 (18.03.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/05439

(22) Internationales Anmeldedatum: 27. August 1998 (27.08.98)

(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, CZ, HU, JP, KR, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

197 38 793.4

5. September 1997 (05.09.97) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CER-AMTEC AG INNOVATIVE CERAMIC ENGINEERING [DE/DE]; Fabrikstrasse 23 – 29, D–73207 Plochingen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HELKE, Günter [DE/DE]; Breite Strasse 29, D-91207 Lauf (DE).

(74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patentabteilung, D-53839 Troisdorf (DE). Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: HIGH-PERFORMANCE PIEZOELECTRIC CERAMIC

(54) Bezeichnung: HOCHLEISTUNGS-PIEZOKERAMIK

(57) Abstract

The invention relates to piezoelectric ceramic materials with a base consisting of lead zirconate titanate. Said materials are characterised by the excellent heat- and time-stability of the functional characteristics.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung beschreibt piezoelektrische Keramikmaterialien auf Basis von Bleizirkonattitanat, die sich durch hervorragende thermische und zeitliche Stabilität der funktionellen Kenngrößen auszeichnet.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	ТJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	$\mathbf{z}\mathbf{w}$	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	$\mathbf{PL}$	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	$\mathbf{SG}$	Singapur		

#### Hochleistungs-Piezokeramik

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein piezoelektrisches Keramikmaterial auf Basis von Bleizirkonattitanat, das sich durch eine hervorragende thermische und zeitliche Stabilität der funktionellen Kenngrößen auszeichnet.

Für den Einsatz von Piezokeramik für Sensoren, insbesondere in der KFZ-Technik (Klopfsensoren, Drehraten-Sensoren, Rückfahrsensoren) sind Werkstoffe mit hoher piezoelektrischer Aktivität bei hoher thermischer und zeitlicher Stabilität (hohe Curie-Temperatur, geringen Temperaturkoeffizienten und niedrigen Alterungsraten) der funktionellen Kenngrößen erforderlich.

Für die Weiterführung der Entwicklung auf dem Gebiet der Vielschicht-Aktoren werden Piezokeramiken mit großen Deformationsdefekten und hoher Curie-Temperatur benötigt.

Piezokeramische Werkstoffe bestehen seit langem aus Zusammensetzungen auf der Basis der festen Lösungen (Mischkristalle) von Bleizirkonat (PbZrO<sub>3</sub>) und Bleititanat (PbTiO<sub>3</sub>). Vielfältige Modifikationen des Grundsystems sind durch Substitution und/oder Zusatz von Metallionen in begrenzten Konzentrationen möglich, wenn die betreffenden lonen Voraussetzungen bezüglich Wertigkeit, lonenradius und Charakter der chemischen Bindung erfüllen.

Unter Substitution im ursprünglichen Sinne ist der partielle Ersatz der Ionen Pb<sup>2+</sup>
bzw. Zr<sup>4+</sup> und Ti<sup>4+</sup> durch Ionen gleicher Wertigkeit und ähnlicher Ionenradien, wie
Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> bzw. Sn<sup>4+</sup> zu verstehen. Solche Substitutionen bewirken einerseits
eine Erhöhung der piezoelektrischen Aktivität, können andererseits aber auch die
thermische Stabilität des piezoelektrischen Zustandes beeinträchtigen.

30 Eine Modifikation der Grundzusammensetzung durch Dotierung mit Ionen abweichender Wertigkeit gegenüber den ursprünglichen Ionen führt zu einer weiterge-

-2-

henden Diversifizierung der dielektrischen und elektromechanischen Eigenschaften.

lonen aus der "Weichmacher"-Gruppe La³+, Bi³+, Sb⁵+, Nb⁵+ wirken im Grundsystem als Donatoren und ergeben Piezokeramiken, die sich durch eine große Dielektrizitätskonstante und eine hohe elektromechanische Aktivität auszeichnen, aber auch durch hohe dielektrische und mechanische Verluste sowie eine Abhängigkeit der spezifischen Kenngrößen von starken elektrischen Feldern und mechanischer Belastungen gekennzeichnet sind.

10

Eine Stabilisierung der Piezokeramiken auf der Basis von Bleizirkonattitanat ergibt die Dotierung mit Ionen aus der "Härter"-Gruppe K<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>: Diese Ionen wirken als Akzeptoren, und in Wechselwirkung mit den Ionen des Grundsystems bewirken sie eine Verringerung der dielektrischen und mechanischen Verluste, führen aber auch zu einer Verringerung von Dielektrizitätskonstante, piezoelektrischer Aktivität und spezifischem elektrischen Widerstand.

Durch gekoppelte Substitution von Ionen der Gruppe der "Weichmacher" mit Ionen der Gruppe der "Härter" wiederum wird es möglich, die Stabilität von Piezokeramiken auf der Basis von Bleizirkonattitanat bei Aufrechterhaltung der piezoelektrischen Aktivität und der hohen Dielektrizitätskonstante deutlich zu erhöhen.

Den gestiegenen Anforderungen der praktischen Anwendung von Piezokeramiken versuchte man schließlich durch Multikomponenten-Systeme gerecht zu werden, in denen bleihaltige Ionenkomplexe ("komplexe Verbindungen") mit der allgemeinen Formulierung PbB'<sub>1-α</sub>B"<sub>α</sub>0<sub>3</sub>, mit B': 5- bzw. 6-wertige Kationen und B": 2-wertige Kationen, (α = 1/3 oder 1/2 in Abhängigkeit von der Wertigkeit des Kations B'. teilweise den Ionenkomplex Pb<sup>2+</sup>(Zr<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>)0<sub>3</sub> ersetzen.

Durch Substitution einer oder mehrerer der komplexen Verbindungen, die auch als sog. Relaxor-Ferroelektrika bekannt sind, entstehen einphasige Mehrkompo-

nenten-Systeme (z. B. als ternäre oder quaternäre feste Lösungen) mit Perowskitstruktur.

Zur Verbesserung der Eigenschaften von Bleizirkonattitanat-Keramiken führt auch die Substitution von bleifreien Verbindungen mit Perowskitstruktur wie BiFe0<sub>3</sub>, KNb0<sub>3</sub>, NaNb0<sub>3</sub>, Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>Ti0<sub>3</sub>.

Diese Piezokeramiken gehören zur großen Familie der (keramischen) Ferroelektrika. Als keramische Ferroelektrika sind auch bleifreie Zusammensetzungen, wie (K. Na)Nb0<sub>3</sub>, (Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)Nb<sub>2</sub>0<sub>6</sub> bekannt.

Insgesamt existiert mit den unterschiedlichsten Modifikationen des Grundsystems der festen Lösungen von Bleizirkonattitanat eine große Zusammensetzungsvielfalt, mit der es in vielen Fällen möglich war, eine jeweils anwendungsgerechte Spezifikation der dielektrischen und elektromechanischen Eigenschaften piezoelektrischer Werkstoffe für unterschiedliche Wandlerfunktionen zu realisieren.

Aus [1] Eyraud, L., Eyraud, P., Mathieu, J. C., Claudel, B. "Effect of Simultaneous Heterovalent Substitutions on Both Cationic Sites on the Electrical Conductivitity and Ageing of PZT Type Ceramics" (Ferroelectrics 50(1983)103-1 10), [2] Eyraud, L. Eyraud, P. Claudel, B. "Influence of Simultaneous Heterovalent Substitutions in Both Cationic Sites on the Ferroelectlic Properties of PZT Type Ceramics" (J.Solid State Chem. 53(1984)266-272), [3] Ohenassion, H., Gonnard, P., Troccaz, L., Eyraud, L., Eyraud, P. "Characterisation de la stabilité d'un element piézoélectrique du type PZT sous compression uniaxiale rapide" (Revue Phys. Appl. 18(1983)479-486) und [4] Eyraud, L., Eyraud, P., Bauer, F. "Current Research in the Field of PZT Ceramics and Ferroelectric" (Polymeers Adv. Cer. Mat. 1(1986)3, 223-231) ist die Zusammensetzungsreihe

- 4 -

bekannt.

Die konkreten Zusammensetzungen wurden unkonventionell durch OxalatMischfällung in einem naßchemischen Prozeß präpariert. Ziel dieser Arbeiten war die Herstellung von Zusammensetzungen mit sehr niedriger elektrischer Leitfähigkeit durch Kompensation der Wertigkeit von heterovalenten Substituenten und schließlich in der Stabilisierung der funktionellen Eigenschaften gegenüber größeren mechanischen Belastungen. Die optimale Konzentration der Substituenten wurde durch Trial und Error gefunden, und als beständigste Zusammensetzung bezüglich der mechanischen Belastbarkeit ergab sich die Formulierung mit dem Zr<sup>4+</sup>-Gehalt x = 0,53. Charakterisiert werden die Zusammensetzungen in [3] und [4]. Das Stabilitätskriterium für diese Zusammensetzungen war die Beständigkeit bezüglich mechanischer Belastung. Angaben zu Curietemperatur, Temperaturkoeffizienten und Alterungsraten wurden nicht gemacht. Die optimale Sintertemperatur wurde mit 1230 °C angegeben. Die in diesen Arbeiten zur Herstellung der Verbindungen verwendete naßchemische Präparation ist großtechnisch nur mit beträchtlichem Aufwand umsetzbar.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe war, modifizierte Piezokeramiken auf der Basis von Bleizirkonattitanat mit hoher Depolarisationsfestigkeit bei hohen mechanischen (Stoß-)Belastungen (für Gaszünder) und insbesondere mit geringen Temperaturkoeffizienten und Alterungsraten der funktionellen Kenngrößen, hoher Curietemperatur (für Sensoren) sowie großem Deformationseffekt (für Aktoren) bereitzustellen. Dabei sollten diese Piezokeramiken über die konventionelle Mischoxid-Route synthetisiert und bei Temperaturen unter 1150 °C gesintert werden können.

Gelöst wurde diese Aufgabe durch ein piezoelektrisches Keramikmaterial auf Basis von Bleizirkonattitanat mit den Kennzeichen des 1. oder 2. Anspruchs. Vorzugsweise Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen charakterisiert.

- 5 -

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß beim Bleizirkonattitanat (mit Perowskitstruktur A<sup>2+</sup>B<sup>4+</sup>O<sub>3</sub>) durch partielle Substitution mit ferroelektrisch aktiven Verbindungen die angestrebte Stabilisierung der Werkstoffe erreicht und gleichzeitig die Verringerung der Sintertemperatur ermöglicht werden kann.

5

Erfindungsgemäß werden dazu die als Modifikationen von Bleizirkonattitanat (Perowskitstruktur A<sup>2+</sup>B<sup>4+</sup>0<sub>3</sub>) an sich bekannten Erdalkalimetalle Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Alkalimetalle K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> und Metalle Nb<sup>5+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup> über bleifreie Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung

10

$$-A^{2+}B'_{0,25}^{1+}B''_{0,75}^{5+}O_3$$

für heterovalente lonenkombinationen (gegenüber A²+B⁴+O₃) mit Perowskitstruktur und gegebenenfalls in Kombination mit einem Erdalkaliniobat (Ba₁-xSrx)₂Nb₂O₂ (Pyrochlor-Typ) über ternäre bzw. quaternäre feste Lösungen stöchiometrisch eingebaut. Gegebenenfalls kann zur Erhöhung der piezoelektrischen Aktivität der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch mit einem Überschuß von "Weichmacher"-lonen (Nichtstöchiometrie < 1 Gew.%) gearbeitet werden.

20

Die allgemeine Formulierung der so gebildeten erfindungsgemäßen ternären bzw. quaternären festen Lösungen sind:

$$(1-u)Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3-uA^{2+}(B'_{0,25}^{1+}B''_{0,75}^{5+})O_3(+wMe_2^{5+}O_5)$$
 [Typ 1]

25

$$(1-u-v)Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3-uA^{1+}B^{5+}O_3-v(Sr_{1-y}Ba_y)_2Nb_2O_7$$
 [Typ 2]

Für das Kation A<sup>2+</sup> im Typ 1 kann zudem eine Kombination der Ionen Sr<sup>2+</sup> und Ba<sup>2+</sup> in einem bestimmten Konzentrationsverhältnis, vorzugsweise die Kombinationen Sr<sub>0,7</sub>Ba<sub>0,3</sub>, Sr<sub>0,75</sub>Ba<sub>0,25</sub> oder Sr<sub>0,8</sub>Ba<sub>0,2</sub>, besonders bevorzugt die Kombination Sr<sub>0,75</sub>Ba<sub>0,25</sub> stehen, und das Kation A<sup>1+</sup> im Typ 2 kann durch K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> in einem bestimmten Konzentrationsverhältnis, vorzugsweise durch die Kombinationen

-6-

 $K_{0,4}Na_{0,6}$ ,  $K_{0,45}Na_{0,55}$ ,  $K_{0,5}Na_{0,5}$ ,  $K_{0,55}Na_{0,45}$ ,  $K_{0,6}Na_{0,4}$ , besonders bevorzugt durch die Kombination  $K_{0,5}Na_{0,5}$  repräsentiert werden.

Die erfindungsgemäßen Keramikmaterialien vom Typ 1 können erhalten werden durch Modifikation von Bleizirkonattitanat mit komplexen, bleifreien Perowskiten der allgemeinen Zusammensetzung A<sup>2+</sup>B'<sub>0,25</sub><sup>1+</sup>B''<sub>0,75</sub><sup>5+</sup>O<sub>3</sub> (Verbindung von Erdalkalimetallionen Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> in Kombinationen von Alkalionen B' = K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> mit 5-wertigen Metallionen B''<sup>5+</sup> = Nb, Ta, Sb), wobei

Der erfindungsgemäße Typ 2 kann erhalten werden durch Modifikation von Bleizirkonattitanat mit Doppeloxiden (Perowskit) der allgemeinen Zusammensetzung A<sup>1+</sup>B<sup>5+</sup>O<sub>3</sub> von Alkalimetallen, vorzugsweise von K<sup>+</sup> und/oder Na<sup>+</sup>, mit fünfwertigen Metallen, beispielsweise mit den Metallionen Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, vorzugsweise mit Nb<sup>5+</sup>, in Kombination mit einem Erdalkaliniobat vom Pyrochlortyp, vorzugsweise mit einem (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, wobei

$$x = 0,40...0,55$$
  
 $u+v = 0...0,05$   
 $y = 0...1,0$  bedeutet.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Keramikmaterialien sich durch eine hervorragende thermische und zeitliche Stabilität der funktionellen Kenngrößen auszeichnen. Dabei zeichnen sich die erfindungsgemäßen Keramikmaterialien durch folgende Stabilitätskriterien aus:

- Temperaturkoeffizienten

 $TK_{\epsilon}$  <  $3 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ 

-7-

 $(-40...+150 \, ^{\circ}C)$   $Tk_k < 1 \cdot 10^{-3}K^{-1}$ 

- Alterungsraten c<sub>ε</sub> < 1⋅10<sup>-2</sup>/Dekade

 $c_k < 5 \cdot 10^{-3}/Dekade$ 

5

10

Curietemperatur T<sub>c</sub> > 300 ° C

- Spannungsänderung bei ΔU/U < 3%

wiederholter mechan. Belastung

(Epot =  $30 \text{ mW}_s$ 

= 250 mm Fallhöhe einer

Kugel von 11,8 g, nach

1000 Stößen)

Die erfindungsgemäßen ternären und quaternären festen Lösungen mit heterovalenten Substituenten (Ionenkombinationen mit Ladungskompensation) lassen sich als stöchiometrische, einphasige Zusammensetzung über die konventionelle Route der sog. Mischoxidtechnik in Totalsynthese aufbereiten.

Die so hergestellten Keramiken sintern überraschenderweise bei Temperaturen unterhalb 1150 °C, so daß einer Verdampfung von Pb0 weitgehend entgegengewirkt wird.

Mit den erfindungsgemäßen Werkstoffen sind in bestimmten Zusammensetzungsbereichen auch für Multilayer-Aktoren geeignete Werkstoffe mit niedriger Sintertemperatur, großem Dehnungseffekt und hoher Curietemperatur verfügbar.

Die erfindungsgemäßen Werkstoffe zeichnen sich insbesondere durch geringe Alterungsraten und Temperaturkoeffizienten der funktionellen Kenngrößen aus und sind daher für Sensoren besonders geeignet.

-8-

Aufgrund ihrer hohen Depolarisationsfestigkeit bei wiederholter mechanischer Stoß-Belastung sind die erfindungsgemäßen Werkstoffe auch für Zündelemente geeignet.

Die stabilisierten erfindungsgemäßen piezokeramischen Werkstoffe mit großer piezoelektiischer Aktivität können vorzugsweise für die Sensorik und Aktorik und in bestimmten Fällen für Zündelemente zum Einsatz kommen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken:

## Ternäre feste Lösungen [Typ 1]

#### Beispiel 1:

15

Erfindungsgemäß hergestellt wurde folgende Verbindung:

$$0.98$$
Pb $(Zr_{0.52}Ti_{0.48})0_3$ - $0.02$ Sr $(K_{0.25}Nb_{0.75})0_3$ 

- Dazu wurden die Rohstoffe als Metalloxide beziehungsweise -carbonate oder niobate entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung eingewogen und in einem geeigneten Medium in einer Kugelmühle über einen Zeitraum von 10 h gemischt und gemahlen. Anschließend wurde die Mischung getrocknet, bei einer Temperatur von 850 °C kalziniert, feingemahlen, in einem Sprühtrockner granuliert und dann unter einem Druck von 100 MPa zu scheibenförmigen Prüfkörpern verpreßt. Die Prüfkörper wurden danach bei 1120 °C bei einer Haltezeit von 1 h dichtgesintert. Erhalten wurden runde Scheiben mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 1 mm.
- 30 An den so erhaltenen Prüfkörper wurden nach Metallisierung durch Einbrennen einer Silbersiebdruckpaste und Polung mit einer Spannung von 2,5 kV über eine

-9-

Zeit von 5 min bei einer Temperatur von 100 °C die funktionellen Kenngrößen ermittelt. Dazu wurde u.a. folgendes Meßgerät benutzt:

Impedanz Analyser HP 4194 A für die Messung der Kapazität (Dielektrizitätszahl) und der elektromechanischen Kenngröße k<sub>p</sub> nach dem Resonator-Meßverfahren im Einklang mit DIN IEC 483.

Für die Prüfkörper gemäß Beispiel 1 ergaben sich folgende Meßwerte:

	${\epsilon_{33}}^{T}/{\epsilon_{o}}$	1989
10	tanδ	0,012
	Tc	347,3 °C
	$k_p$	0,63
	d <sub>33</sub>	440 · 10 <sup>-12</sup> m/V
	$TK_{\!\scriptscriptstyle{arepsilon}}$	2,5 · 10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
15	$Tk_{k}$	-5,2 ·10 <sup>-4</sup> K <sup>-1</sup>
	$C_{\epsilon}$	-2,9 ·10 <sup>-3</sup> /Dekade
	C <sub>k</sub>	1,7 ·10 <sup>-3</sup> /Dekade
	$T_s$	1120 °C

## 20 Beispiel 2:

5

Wie in Beispiel 1 beschrieben wurde die Verbindung:

$$0.98$$
Pb $(Zr_{0.53}Ti_{0.47})0_3$ - $0.02$ Sr $(K_{0.25}Nb_{0.75})0_3$ 

hergestellt.

25

Für die Prüfkörper gemäß Beispiel 2 ergaben sich folgende Meßwerte:

	${\epsilon_{33}}^{T}/{\epsilon_{o}}$	2220
30	tanδ	0,015
	T <sub>c</sub>	331,1 °C

- 10 -

 $k_p$  0,63  $d_{33}$  475 · 10<sup>-12</sup>m/V  $TK_\epsilon$  1,9 · 10<sup>-3</sup>K<sup>-1</sup>  $TK_k$  -5,9 · 10<sup>-4</sup>K<sup>-1</sup>  $c_\epsilon$  -9,4 · 10<sup>-3</sup>/Dekade  $c_k$  2,6 · 10<sup>-3</sup>/Dekade  $T_s$  1120 ° C

## Quaternäre feste Lösungen [Typ 2])

10

5

#### Beispiel 3:

Wie in Beispiel 1 beschrieben wurde die Verbindung:

 $0,99Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})0_{3}-0,005(K_{0,5}Na_{0,5})Nb0_{3}-0,005(Sr_{0,75}Ba_{0,25})_{2}Nb_{2}0_{7}\\$ 

hergestellt.

Für die Prüfkörper gemäß Beispiel 3 ergaben sich folgende Meßwerte:

 $\epsilon_{33}^{\mathsf{T}}/\epsilon_{o}$ 1926 20 tanδ 0,0125 347,5 °C Tc 0,64  $k_p$ 452 · 10<sup>-12</sup>rn/V  $d_{33}$ 3,0 · 10<sup>-3</sup>K<sup>-1</sup> TK₅ 25 -5,6 ·10<sup>-4</sup>K<sup>-1</sup>  $TK_k$ -6,2 · 10<sup>-3</sup>/Dekade  $C_{\epsilon}$ 0,7 · 10<sup>-3</sup>/Dekade Ck 1120 °C Ts

- 11 -

## Patentansprüche

 Piezoelektrisches Keramikmaterial auf Basis von Bleizirkonattitanat, dadurch gekennzeichnet, daß es der allgemeinen Formulierung

 $(1-u)Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3-uA^{2+}(B'_{0,25}^{1+}B''_{0,75}^{5+})O_3(+wMe_2^{5+}O_5)$ 

entspricht, worin

10 A<sup>2+</sup> für Erdalkalimetallionen, vorzugsweise für Sr<sup>2+</sup> und/oder Ba<sup>2+</sup>,
B' für Alkalimetall, vorzugsweise für Na und/oder K,
B" und Me für ein 5-wertiges Metall aus der Reihe Nb, Ta oder Sb, vorzugsweise für Nb steht und x, u und w die folgende Bedeutung haben:

x = 0,40...0,55 u = 0...0,10(w = 0...1 Gew.%).

Piezoelektrisches Keramikmaterial auf Basis von Bleizirkonattitanat, dadurch
 gekennzeichnet, daß es der allgemeinen Formulierung

$$(1-u-v)Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3-uA^{1+}B^{5+}O_3-v(Sr_{1-y}Ba_y)_2Nb_2O_7$$

entspricht, worin

25

 $A^{1+}$  für Alkalimetallionen, vorzugsweise für  $Na^{+}$  und/oder  $K^{+}$ ,  $B^{5+}$  für ein 5-wertiges Metallion aus der Reihe Nb, Ta oder Sb, vorzugsweise für Nb steht und x, y, u und v die folgende Bedeutung haben:

x = 0.40...0.55 y = 0...1.0u, v = 0...0.05

3. Piezoelektrisches Keramikmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es folgende Stabilitätskriterien erfüllt:

5	- Temperaturkoeffizienten (-40+150 °C)	TK <sub>ε</sub> Tk <sub>k</sub>		3 · 10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> 1 · 10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
	- Alterungsraten	C <sub>ε</sub>		1 ·10 <sup>-2</sup> /Dekade 5 ·10 <sup>-3</sup> /Dekade
10	- Curietemperatur	Tc	>	300°C
. 15	<ul> <li>Spannungsänderung bei wiederholter mechan. Belastung (Epot = 30 mW<sub>s</sub> = 250 mm</li> <li>Fallhöhe einer Kugel von 11,8 g, nach 1000 Stößen)</li> </ul>	ΔU/U	<	3%

- 4. Piezoelektrisches Keramikmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für das Kation A<sup>2+</sup> eine Kombination der Ionen Sr<sup>2+</sup> und Ba<sup>2+</sup> in einem bestimmten Konzentrationsverhältnis, vorzugsweise die Kombinationen Sr<sub>0,7</sub>Ba<sub>0,3</sub>, Sr<sub>0,75</sub>Ba<sub>0,25</sub> oder Sr<sub>0,8</sub>Ba<sub>0,2</sub>, besonders bevorzugt die Kombination Sr<sub>0,75</sub>Ba<sub>0,25</sub> steht.
- 5. Piezoelektrisches Keramikmaterial gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kation A<sup>1+</sup> durch K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> in einem bestimmten Konzentrationsverhältnis, vorzugsweise durch die Kombinationen K<sub>0,4</sub>Na<sub>0,6</sub>, K<sub>0,45</sub>Na<sub>0,55</sub>, K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>, K<sub>0,55</sub>Na<sub>0,45</sub>, K<sub>0,6</sub>Na<sub>0,4</sub>, besonders bevorzugt durch die Kombination K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub> repräsentiert wird.

Piezoelektrisches Keramikmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es der Formel

10

30

- $0,98Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})0_3-0,02Sr(K_{0,25}Nb_{0,75})0_3$  oder
- 0.98Pb $(Zr_{0.53}Ti_{0.47})0_3$ -0.02Sr $(K_{0.25}Nb_{0.75})0_3$

entspricht.

7. Piezoelektrisches Keramikmaterial gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es der Formel

0,99Pb $(Zr_{0,52}$ Ti<sub>0,48</sub> $)0_3$ - $0,005(K_{0,5}$ Na<sub>0,5</sub>)Nb $0_3$ - $0,005(Sr_{0,75}$ Ba<sub>0,25</sub> $)_2$ Nb $_2$ 0 $_7$ 

entspricht.

- 8. Verfahren zur Herstellung eines piezoelektrischen Keramikmaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in Bleizirkonattitanat die entsprechenden bleifreien Perowskite der allgemeinen Zusammensetzung A<sup>1+</sup>B<sup>5+</sup>O<sub>3</sub> bzw. A<sup>2+</sup>B'<sub>0,25</sub><sup>1+</sup>B''<sub>0,75</sub><sup>5+</sup>O<sub>3</sub>, gegebenenfalls in Kombination mit den entsprechenden Erdalkaliniobaten vom Pyrochlortyp über ternäre bzw. quaternäre feste Lösungen stöchiometrisch eingebaut werden, wobei die Rohstoffe als Metalloxide bzw. -carbonate eingesetzt, nach der Mischoxid-Route verarbeitet und die erhaltenen Grünkörper bei einer Sintertemperatur von < 1150 °C dichtgesintert werden.</p>
- 25 9. Verwendung des piezoelektrischen Keramikmaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 für Sensoren.
  - 10. Verwendung des piezoelektrischen Keramikmaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 für Aktoren.
  - 11. Verwendung des piezoelektrischen Keramikmaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 für Zündelemente.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. tional Application No PCT/EP 98/05439

			,			
	FICATION OF SUBJECT MATTER C04B35/491 H01L41/187					
According to	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS	SEARCHED					
Minimum do IPC 6	Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)					
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent that su	ch documents are included in the fields s	earched			
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data bas	e and, where practical, search terms used	d)			
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages	Relevant to claim No.			
X	EYRAUD: J. OF SOLID STATE CHEMIST vol. 53, 1984, pages 266-272, XPO cited in the application see page 268, column 1 - page 270 1; figures 1-4	02090047	1-11			
X	EYRAUD: ADVANCED CERAMIC MATERIALS, vol. 1, no. 3, 1986, pages 223-231, XP002090048 cited in the application see page 226, column 1; figure 1; table 1					
X	EYRAUD: FERROELECTRICS, vol. 50, 1983, pages 103-110, XPO cited in the application see page 105, paragraph 2 	02090049	1-11			
Furti	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are lister	d in annex.			
° Special ca	ategories of cited documents :					
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  "E" after document published after the international or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  "X" document of particular relevance; the claimed invention						
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such document.						
other means ments, such combination being obvious to a person skilled in the art.  "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family						
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international s	earch report			
14 January 1999 25/01/1999						
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk  Authorized officer						
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fay: (+31-70) 340-3016	Luethe, H				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte ionales Aktenzeichen PCT/EP 98/05439

			. 50,00.00		
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C04B35/491 H01L41/187					
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK					
B. RECHER	RCHIERTE GEBIETE				
	Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )				
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	veit diese unter die recherchierten	Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)					
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
X	EYRAUD: J. OF SOLID STATE CHEMIST Bd. 53, 1984, Seiten 266-272, XPO in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 268, Spalte 1 - Seite Spalte 1; Abbildungen 1-4	02090047	1-11		
X	EYRAUD: ADVANCED CERAMIC MATERIALS, Bd. 1, Nr. 3, 1986, Seiten 223-231, XP002090048 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 226, Spalte 1; Abbildung 1; Tabelle 1				
Х	EYRAUD: FERROELECTRICS, Bd. 50, 1983, Seiten 103-110, XPO in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 105, Absatz 2 	02090049	1-11		
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	Siehe Anhang Patentfam	ilie		
<ul> <li>Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :         "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist         "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist         Anmelden prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldedatum veröffentlichtung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden         Theorie angegeben ist         "Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung van ausgeführt)         werden, wenn die Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung van ausgeführt)         werden, wenn die Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung van ausgeführt van allein aufgrund dieser Veröffentlichung veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung van ausgeführt van allein aufgrund dieser Veröffentlichung veröffentlichung van besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung van ausgeführt van allein aufgrund dieser Veröffentlichung van besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung van ausgeführt van allein aufgrund dieser Veröffentlichung van besonderer Bedeutung; die beanspruchte van allein aufgrund dieser Veröffentlichung van besonderer Bedeutung; die beanspruchte van allein aufgrund dieser Veröffentlichung van besonderer Bedeutung</li></ul>					
1	14. Januar 1999 25/01/1999				
Name und f	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 440-3016	Bevollmächtigter Bedienstete  Luethe, H	r		